

**ДЕСОРБЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА
В ХОДЕ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕ-ТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Ni-Al**

Д.Г. Богданов, В.А. Плотников, С.В. Макаров, А.С. Богданов, А.А. Чепуров

Денис Григорьевич Богданов *, Владимир Александрович Плотников, Сергей Викторович Макаров, Александр Сергеевич Богданов

Кафедра общей и экспериментальной физики, Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, Российская Федерация, 656049

E-mail: bogdanov.d.g@mail.ru*, plotnikov@phys.asu.ru, makarov@phys.asu.ru, plotnikov@phys.asu.ru

Алексей Анатольевич Чепуров

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, пр. акад. Коптюга, 3, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: acherurov@igm.nsc.ru

В работе представлены результаты целенаправленного воздействия на примесную подсистему детонационных нанодиазидов (ДНА) (ФНПЦ «Алтай») активными металлами и смесями металлов никеля и алюминия. Исследовались образцы, изготовленные из трех различных металлоалмазных смесей: 1) 70 wt % ДНА и 30 wt % Al, 2) 50 wt % ДНА и 50 wt % смеси никеля и алюминия в стехиометрии NiAl, 3) 70 wt % ДНА и 30 wt % смеси никеля и алюминия в стехиометрии Ni₃Al. Нагрев образцов нанодиазидов в вакуумном объеме (ВУП-5) сопровождается термодесорбцией летучих соединений. Использование методов дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии (ДСК – на STA 409 PC Luxx NETZSCH, МС – на QMS 403 D Aeolos NETZSCH) позволило исследовать кинетику десорбции и молекулярный состав летучих соединений, выделяющихся при нагревании нанодиазидов. Отжиг шихты с алюминием сопровождается скачкообразным изменением массы образца в ходе нагрева, в то время как нагрев смесей нанодиазида с никелем и алюминием сопровождается практически монотонным уменьшением массы. Общая убыль массы при нагревании до 950 °С может достигать 20%. В спектре выделяющихся при нагревании веществ обнаружены такие соединения как: H₂O (до 200 °С), O₂ (до 60 °С), H₂S (до 700 °С), CO₂ (до 600 °С), SO₂ (до 450 °С), N₂ (до 60 °С). Эндо- и экзо-эффекты, наблюдаемые при отжиге металлоалмазных смесей в области высоких температур, свидетельствуют о протекании химических реакций между металлами и компонентами примесей детонационных нанодиазидов приводящих к более глубокой очистке наночастиц. Процесс очистки наиболее активно протекает при отжиге металлоалмазной шихты содержащей Ni и Al в стехиометрии Ni₃Al.

Ключевые слова: детонационный нанодиазид, примесная подсистема, примесные атомы, масс-спектрометрия десорбированных веществ

DESORPTION OF IMPURITIES FROM DETONATION NANODIAMOND DURING THE SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF THE Ni-Al SYSTEM

D.G. Bogdanov, V.A. Plotnikov, S.V. Makarov, A.S. Bogdanov, A.A. Chepurov

Denis G. Bogdanov*, Vladimir A. Plotnikov, Sergey V. Makarov, Alexander S. Bogdanov

Department of General and Experimental Physics, Altay State University, Lenina ave., 61, Barnaul, 656049, Russia

E-mail: bogdanov.d.g@mail.ru*, plotnikov@phys.asu.ru, makarov@phys.asu.ru, plotnikov@phys.asu.ru

Aleksey A. Chepurov

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Koptyuga ave. 3, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: achepurov@igm.nsc.ru

The results of modification of the impurity subsystem of detonation nanodiamonds (DND) (from the "Altai" Federal Research and Production Center (Biysk)) with active metals and mixtures of nickel and aluminum metals are presented. Samples made from three different metal-diamond mixtures were investigated: 1) 70 wt % of DND and 30 wt % of Al, 2) 50 wt % of DND and 50 wt % of mixture of nickel and aluminum in NiAl stoichiometry, 3) 70 wt % of DND and 30 wt % of mixture of nickel and aluminum in Ni₃Al stoichiometry. The heating of samples of nanodiamonds in a vacuum volume (VUP-5) is accompanied by thermal desorption of volatile compounds. Analysis of the samples using differential scanning calorimetry and mass-spectrometry (DSC - on STA 409 PC Luxx NETZSCH, MS - on QMS 403 D Aeolos NETZSCH) allowed us to study the kinetics of desorption and the molecular composition of volatile compounds desorbed by heating nanodiamonds. Annealing of the charge with aluminum is accompanied by a nonmonotonic change in the weight of the sample during heating. Heating mixtures of nanodiamond with nickel and aluminum is accompanied by an almost monotonic decrease in weight. Weight loss at up to 950 °C annealing can reach 20%. When samples are heated to 950 °C, H₂O (up to 200 °C), O₂ (up to 60 °C), H₂S (up to 700 °C), CO₂ (up to 600 °C), SO₂ (up to 450 °C), N₂ (up to 60 °C) evaporate from the surface of the samples. Endo- and exo-effects indicate the occurrence of chemical reactions between impurities and metals. The cleaning process most actively takes place during the annealing of the metal-diamond mixture containing Ni and Al in Ni₃Al stoichiometry.

Key words: detonation nanodiamond, impurity subsystem, impurity atoms, mass-spectroscopy of the desorption particles

Для цитирования:

Богданов Д.Г., Плотников В.А., Макаров С.В., Богданов А.С., Чепуров А.А. Десорбция примесей детонационного наноалмаза в ходе синтеза интерметаллических соединений системы Ni-Al. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 25–32

For citation:

Bogdanov D.G., Plotnikov V.A., Makarov S.V., Bogdanov A.S., Chepurov A.A. Desorption of impurities from detonation nanodiamond during the synthesis of intermetallic compounds of the Ni-Al system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 25–32

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы, полученные из углерода взрывчатых веществ в результате их детонации, в силу особенности синтеза содержат на поверхности частиц большое количество примесных атомов и соединений, образующих сложную организованную примесную подсистему [1-4].

Она состоит как из твердофазных, так и из адсорбированных летучих соединений [5, 6]. Имеющиеся на сегодняшний день методы очистки не позволяют полностью избавиться от примесей [7].

Проведенные ранее исследования показали, что при нагревании детонационного наноалмаза в вакууме можно удалить значительную часть летучих примесей. Однако после изъятия образцов

из вакуумной системы наблюдается активное адсорбирование вещества из окружающей среды [8]. Таким образом, процесс очистки в силу большой сорбционной способности наночастиц не приводит к желаемому результату [9]. Наличие высокоразвитой поверхности и, как следствие, примесного слоя затрудняет практическое применение детонационного наноалмаза [10]. В этой связи возникает необходимость в разработке и исследовании методов целенаправленного воздействия на примесную подсистему детонационного наноалмаза для ее модификации. Процесс модификации поверхности частицы должен изменять состав примесного слоя и препятствовать повторной адсорбции примесей [11].

Модификация наноалмазов металлами связана с замещением некоторых примесей на металлы или соединения металлов с примесными атомами. Известно, что добавление в порошок детонационного наноалмаза таких металлов как кобальт или титан положительно сказывается на процессах компактирования наноалмазов [12]. В связи с этим можно ожидать, что введенные в исходный порошок детонационного наноалмаза активные элементы будут взаимодействовать с примесной подсистемой наноалмаза, образуя химические соединения, препятствующие повторному процессу сорбции. В качестве активного элемента может быть использован алюминий [13-15] или смеси алюминия и никеля.

Выбор металлической среды системы Ni-Al обусловлен рядом факторов. Во-первых, синтез интерметаллических соединений, таких как NiAl и Ni₃Al, сопровождается локальным повышением температуры образцов до 2000 °С [16, 17], что может обеспечить активацию диффузионных процессов по границам раздела и консолидацию нанокристаллов детонационного алмаза в ходе формирования интерметаллической среды. Это может способствовать образованию поликристаллических сростков наноалмазов [18], которые обладают меньшей сорбционной способностью в сравнении с сорбционной способностью частиц наноалмаза [10]. Во-вторых, алюминий, находясь при такой температуре в жидком состоянии, может активно взаимодействовать с примесями на поверхности наночастиц алмаза [13]. В-третьих, интерметаллические соединения с никелем используют в качестве катализаторов при получении наноалмазов [19, 20]. Можно ожидать, что структурирование кристаллической среды интерметаллидов и их каталитические свойства будут активно влиять на процесс десорбции примесей детонационного наноалмаза и способствовать более глубокой очистке поверхности наноалмазных частиц от примесей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является детонационный наноалмаз, произведенный ФНПЦ «Алтай» по ТУ 84-112-87 [21]. Согласно техническим условиям наноалмазы были получены из углерода взрывчатых веществ в результате их детонации во взрывной камере. Для выделения наноалмазов из продуктов взрыва использовалась смесь азотной и серной кислот. В табл. 1 представлены данные элементного состава порошка детонационного наноалмаза, используемого в экспериментах [8].

Таблица 1

Элементный состав исходного порошка детонационного наноалмаза

Table 1. Elemental composition of initial detonation nanodiamond powder

Элемент	Содержание, Wt %
C	82,28
O	4,93
Fe	4,52
S	4,33
Ca	1,92
Al	1,27
Cu	0,61
Cr	0,56
Si	0,40

Как видно из данных табл. 1, наноалмаз в основном состоит из углерода. К основным примесям можно отнести кислород, серу, железо, кальций и алюминий.

В качестве металлических добавок использовался порошковый алюминий (ПАП-1) и порошковый никель (ПНК-0Т1). Для исследований были подготовлены три вида смесей. Первая смесь состояла из 30 масс. % алюминия и 70 масс. % детонационного наноалмаза, вторая смесь состояла из 50 масс. % детонационного наноалмаза и 50 масс. % смеси никеля и алюминия, соответствующей стехиометрии NiAl, третья – из 70 масс. % детонационного наноалмаза и 30 масс. % смеси никеля и алюминия, соответствующей стехиометрии Ni₃Al. После тщательного перемешивания каждой металлоалмазной смеси изготавливались образцы путем прессования в форме цилиндров диаметром 5 мм и высотой около 5 мм.

Изучение кинетики десорбции летучих соединений проводилось в Материаловедческом центре коллективного пользования при Томском государственном университете на установке термического анализа Luxx 409, совмещенной с масс-спектрометром Aeolos 403 производства фирмы Netzsch. Образцы нагревались до температуры 900-950 °С в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы образца и теплосодержания в ходе нагрева металлоалмазной шихты, содержащей 30 масс. % алюминия и 70 масс. % детонационного наноалмаза.

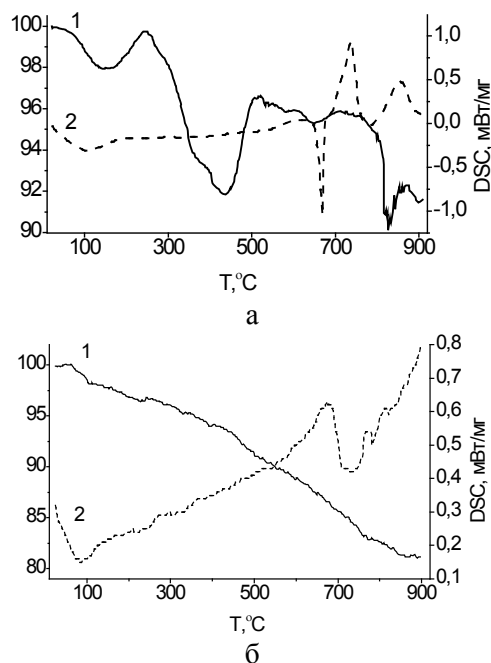


Рис. 1. Изменение массы (1) и теплосодержания (2) в ходе нагрева образца из шихты, содержащей 30 масс. % алюминия и 70 масс. % детонационного наноалмаза. (Во вложении изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева исходного порошка детонационного наноалмаза)

Fig. 1. Variation of sample weight (1) and enthalpy (2) measured during the heating of samples from mixture of nanodiamond - 30 wt % aluminium

Видно, что убыль массы при нагреве шихты носит немонотонный характер по сравнению с десорбцией летучих соединений в исходном наноалмазе (вставка на рис. 1). В самом начале процесса нагрева наблюдается незначительная (примерно на 2%) убыль массы, которая продолжается до температуры примерно 180 °С. В температурном интервале от 200 до 260 °С масса практически полностью восстанавливается (возврат массы составляет 1,83%). Затем вновь наблюдается уменьшение массы примерно на 8%, длящееся до температуры 450 °С, сменившееся увеличением массы на 4,8% в температурном интервале 450-520 °С. Начиная с температуры примерно 520 °С наблюдается небольшая практически монотонная убыль массы до температуры примерно 780 °С, сменившаяся резким снижением массы (около 5%) в температурном интервале 780-820 °С. Общая убыль

массы при термообработке шихты в интервале температур 30-900 °С составляет около 9%.

Изменение теплосодержания образца в ходе его отжига так же не является монотонным. В начале процесса нагрева наблюдается эндотермический эффект с максимумом при температуре около 100 °С. Этому эффекту соответствует убыль массы образца примерно на 2%. До температуры примерно 660 °С теплосодержание образца практически не меняется. При температуре 665 °С наблюдается очень сильный эндотермический эффект. Этот эндотермический эффект не сопровождается убылью массы образца и обусловлен, очевидно, процессом плавления алюминия. Эндотермический эффект сменяется резким экзотермическим эффектом в температурном интервале 670-770 °С с максимумом при температуре 735 °С. Наличие этого экзотермического эффекта свидетельствует о том, что алюминий, находясь в жидком состоянии, активно взаимодействует с элементами примесной подсистемы детонационного наноалмаза с образованием нелетучих соединений. В этом интервале температур убыль массы образца минимальна. Экзотермический эффект в интервале температур 800-900 °С свидетельствует о дальнейшем взаимодействии жидкого алюминия с элементами примесной подсистемы детонационного наноалмаза.

Для определения молекулярного состава летучих примесей, выделяющихся в ходе нагрева металлоалмазной шихты, проводился масс-спектрометрический анализ выделяющихся веществ. Данные масс-спектрометрических измерений, значения температурных интервалов десорбции, полученные при анализе ионных токов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов металлоалмазной шихты детонационный наноалмаз – 30 масс. % алюминий
Table 2. Mass-spectrometric data on thermodesorption of atomic and molecular ions from mixture nanodiamond - 30 wt % aluminium

m/z	Вещество	Интервал десорбции, °С
2	H ₂	740-900
16	CH ₄	170-340
17	OH	30-340
18	H ₂ O	30-320
28	N ₂	550-720
30	NO	110-390 430-560
48	SO	250-490
64	SO ₂	260-450

Сопоставляя эти данные с данными десорбции исходного порошка детонационного наноалмаза [8] можно выявить некоторые отличия, а именно: отсутствие молекулярных ионов с отношением $m/z = 44$, связанных с десорбцией двуокиси углерода CO_2 . Действительно, проведенный ранее рентгенофазовый анализ свидетельствует о присутствии оксид алюминия в структуре металлоалмазного композита [13]. Таким образом, экзотермический эффект, наблюдаемый при температуре нагрева выше $700\text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствует о взаимодействии алюминия с кислородом примесной подсистемы детонационного наноалмаза.

Рассмотрим данные термического анализа (рис. 2) металлоалмазной шихты, содержащей Ni и Al в стехиометрии NiAl.

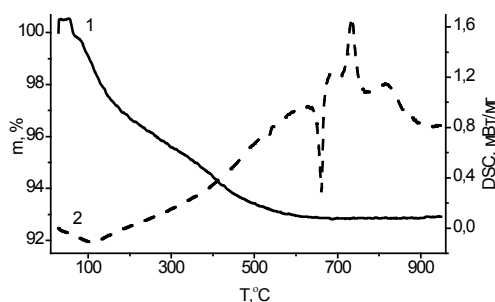


Рис. 2. Изменение массы (1) и теплосодержания (2) в ходе нагрева образца из шихты, содержащей 50 масс. % (Ni+Al) и 50 масс. % детонационного наноалмаза

Fig. 2. Variation of sample weight (1) and enthalpy (2) measured during the heating of samples from mixture of nanodiamond - 50 wt % (Ni-Al)

Из данных рис. 2 следует, что в процессе нагрева наблюдается уменьшение массы образца. Убыль массы носит практически монотонный характер. Однако можно выделить область примерно от $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $600\text{ }^\circ\text{C}$, в которой наблюдается некоторое нарушение монотонного уменьшения массы образца в ходе нагрева. Изменение массы можно условно разделить на три температурных интервала: первый температурный интервал $25\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$, второй – $150\text{-}625\text{ }^\circ\text{C}$, третий – $625\text{-}950\text{ }^\circ\text{C}$. Наиболее интенсивная убыль массы наблюдается в начале нагрева образца до температуры примерно $150\text{ }^\circ\text{C}$. Это соответствует первому температурному интервалу. В этом промежутке масса уменьшилась примерно на 3,6%. Во втором температурном интервале ($150\text{-}625\text{ }^\circ\text{C}$) убыль массы происходит медленнее. В этом промежутке ее значение уменьшилась еще на 3,5%. При дальнейшем нагревании образца до температуры $950\text{ }^\circ\text{C}$ она остается практически постоянной. Таким образом, в процессе нагрева до температуры $950\text{ }^\circ\text{C}$ общая убыль массы образца составила примерно 7,1%.

Как и в случае с алюминием с начала процесса нагрева при температуре примерно $97\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект, сопровождающийся убылью массы образца примерно на 3%. При температуре $663\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается очень сильный эндотермический эффект, обусловленный плавлением алюминия, не сопровождающийся убылью массы. Эндозффект сменяется не менее сильным экзотермическим эффектом с максимумом при температуре $739\text{ }^\circ\text{C}$. Его присутствие, очевидно, связано с взаимодействием расплавленного алюминия с примесями на поверхности наночастиц. Экзотермический эффект в интервале температур $800\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствует о дальнейшем взаимодействии алюминия с примесной подсистемой детонационного наноалмаза. Постоянство массы говорит об активном взаимодействии металлов в шихте с десорбированными летучими соединениями с образованием нелетучих соединений.

Данные масс-спектрометрических измерений представлены в табл. 3.

Таблица 3

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов металлоалмазной шихты детонационный наноалмаз – 50 масс. % (Ni-Al)
Table 3. Mass-spectrometric data on thermodesorption of atomic and molecular ions from mixture nanodiamond - 50 wt % (Ni-Al)

m/z	Вещество	Интервал десорбции, $^\circ\text{C}$
16	CH_4	25-50
17	ОН	70-190
18	H_2O	70-205
28	N_2	25-60
32	O_2	25-80
44	CO_2	300-660

Согласно табличным данным, десорбция большей части примесей происходит в основном при температуре ниже $200\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует низкотемпературной области десорбции. В этом интервале температур наблюдается максимальная убыль массы образца. В среднетемпературной области в основном выделяется углекислый газ, а в области высоких температур десорбция практически не наблюдается.

На рис. 3 представлены зависимости изменения массы образца и теплосодержания в ходе нагрева металлоалмазной шихты содержащей Ni и Al в стехиометрии Ni_3Al .

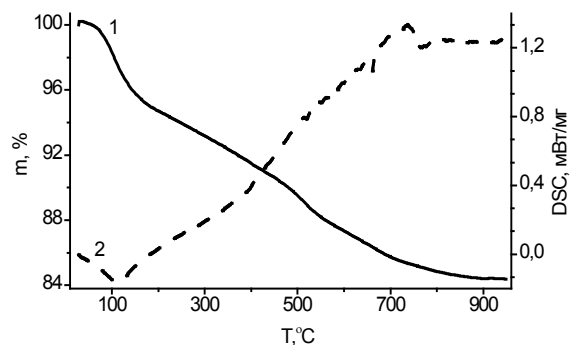


Рис. 3. Изменение массы (1) и теплосодержания (2) в ходе нагрева образца из шихты, содержащей 30 масс. % (3Ni+Al) и 70 масс. % детонационного наноалмаза
Fig. 3. Variation of sample weight (1) and enthalpy (2) measured during the heating of samples from mixture of nanodiamond - 30 wt % (3Ni-Al)

Как видно из данных рис. 3, при нагреве образца его масса начинает уменьшаться практически от комнатной температуры. При достижении температуры около 150 °С ее убыль составляет около 5%. В этом температурном интервале изменение массы наиболее интенсивное. Дальнейшее нагревание до температуры 950 °С приводит к уменьшению массы еще на 10,6 %. Общая убыль при нагревании до 950 °С составляет около 15,6%. Как и в случае с Ni-Al можно выделить область (примерно от 150 до 650 °С) где нарушается монотонный характер изменения массы образца.

Тепловые эффекты, наблюдаемые при нагреве шихты, содержащей никель и алюминий в стехиометрии Ni₃Al, отличаются от тепловых эффектов, наблюдаемых при нагреве шихты, содержащей никель и алюминий в стехиометрии NiAl, по величине экзотермических и эндотермических эффектов. Эффект плавления алюминия не наблюдается.

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции представлены в табл. 4.

Таблица 4

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов металлоалмазной шихты детонационный наноалмаз – 30 масс. % (3Ni-Al)
Table 4. Mass-spectrometric data on thermodesorption of atomic and molecular ions from mixture nanodiamond - 30 wt % (3Ni-Al)

m/z	Вещество	Интервал десорбции, °С
16	CH ₄	25-60
17	ОН	75-200
18	H ₂ O	70-200
28	N ₂	25-60
32	O ₂	25-60
34	H ₂ S	25-50
44	CO ₂	460-600

Сопоставляя данные табл. 3 и табл. 4 видно, что в процессе нагрева выделялся практически тот же спектр веществ. Исключение составляет лишь ионный ток с отношением m/z = 34, соответствующий выделению сероводорода.

Если сопоставить данные десорбции шихты с алюминием с данными десорбции шихты с никелем и алюминием, то можно увидеть, что выделение веществ, таких как CH₄ OH H₂O N₂, наблюдается при температурах ниже, чем при нагреве шихты с алюминием. Этот эффект связан, по-видимому, с каталитической активностью никеля и интерметаллических соединений никеля и алюминия, образующихся в ходе нагрева смесей [18-20]. Кроме того, в спектре выделяющихся при нагревании наноалмазов с алюминием веществ присутствуют два соединения с серой – SO и SO₂. При нагревании наноалмазов с 30%(3Ni+Al) – одно – H₂S. При нагревании шихты с 50%(Ni+Al) среди выделяющихся соединений отсутствуют соединения с серой. Можно предположить, что при нагреве смеси с большим содержанием никеля сера полностью взаимодействует с никелем с образованием сульфидов.

Проведенные исследования показали, что добавление в детонационный наноалмаз таких металлов как алюминий или смесей металлов никеля и алюминия в различных соотношениях влияет на процессы десорбции летучих соединений. Нагрев шихты с алюминием сопровождается как резким снижением массы, так и ее возвратом практически к исходному значению. Однако при нагреве шихты с никелем и алюминием стехиометрии NiAl и Ni₃Al такая картина не наблюдается. В обоих случаях масса уменьшается практически монотонно.

Картины тепловых эффектов во всех трех случаях схожи. В низкотемпературной области присутствует эндоэффект, связанный, очевидно, с десорбцией воды. В высокотемпературной области наблюдаются экзоэффекты обусловленные протеканием химических реакций между металлами и элементами примесной подсистемы детонационного наноалмаза с образованием не летучих соединений. При нагреве шихты с никелем и алюминием стехиометрии Ni₃Al тепловые эффекты имеют наименьшую величину в сравнении с другими образцами.

Выделение летучих соединений при нагреве шихты с алюминием наблюдается на всем интервале температур начиная от 30 °С и продолжается

при достижении образцом температуры 900 °С. В то же время десорбция большей части примесей при нагреве образцов с никелем и алюминием в различных соотношениях происходит в основном при температуре ниже 200 °С, что соответствует низкотемпературной области десорбции. В этом промежутке температур наблюдается максимальная убыль массы образцов. В среднетемпературной области улетучивается в основном углекислый газ, а в области высоких температур десорбция практически не наблюдается. Как следует из анализа данных рисунков, изменение массы в высокотемпературном интервале минимальное. Так, при нагреве шихты с никелем и алюминием в стехиометрии Ni₃Al процесс десорбции практически полностью прекращается при достижении образцом температуры примерно 700 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Danilenko V.V.** On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. P. 595–599.
2. **Dolmatov V.Yu.** On elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds. *J. Superhard Mat.* 2009. V. 31. P. 158–164.
3. **Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobova M.V.** Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Carbon*. 2014. V. 74. P. 1–13.
4. **Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г.** Примесная подсистема детонационного наноалмаза. *Фундаментал. пробл. современ. материаловед.* 2013. Т. 10. № 4. С. 487–492.
5. **Chi-Chin Wu, Gottfried J.L., Pesce-Rodriguez R.A.** On the structure and impurities of a nominally homologous set of detonation nanodiamonds. *Diamond Relat. Mat.* 2017. V. 76. P. 157–170.
6. **Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г.** Адсорбционные свойства модифицированных порошков детонационного наноалмаза по данным газовой хроматографии. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 283–292.
7. **Mitev D.P., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.N.** Screening of elemental impurities in commercial detonation nanodiamond using sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 3573–3591.
8. **Плотников В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В., Богданов А.С.** Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 27–32. DOI: 10.6060/tcct.2017609.1y.
9. **Mitev D.P., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.N.** Microwave-assisted purification of detonation nanodiamonds. *Diamond Relat. Mat.* 2014. V. 48. P. 37–46.
10. **Витязь П.А., Жорник В.И.** Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Минск: Беларус. навука. 2013. 382 с.
11. **Mona J., Tu J.-S., Kang T.-Y., Cheng-Yen Tsai, Perevedentseva E., Cheng C.-L.** Surface modification of nanodiamond: Photoluminescence and Raman Studies. *Diamond Relat. Mat.* 2012. V. 24. P. 134–138.
12. **Senyut V.T., Mosunov E.I.** Physical-mechanical properties of nanocrystalline materials based on ultrafine-dispersed diamonds. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. P. 767–769.

ВЫВОДЫ

Из проведенных экспериментов следует, что добавление металлов в исходный порошок детонационного наноалмаза влияет на десорбцию примесей с поверхности наночастиц. Металлы активно взаимодействуют с элементами примесной подсистемы, что хорошо наблюдается при отжиге шихты с алюминием. В сложных металлоалмазных композициях, содержащих никель и алюминий, десорбция наиболее интенсивно протекает в низкотемпературной области. Очевидно, это обусловлено каталитической активностью никеля присутствующего в шихте.

Выделение летучих соединений, а, следовательно, и процесс очистки детонационного наноалмаза от примесей наиболее интенсивно происходит при нагреве шихты, содержащей никель и алюминий в стехиометрии Ni₃Al.

REFERENCES

1. **Danilenko V.V.** On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. P. 595–599. DOI: 10.1134/1.1711431.
2. **Dolmatov V.Yu.** On elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds. *J. Superhard Mat.* 2009. V. 31. P. 158–164. DOI: 10.3103/S1063457609030022.
3. **Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobova M.V.** Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Carbon*. 2014. V. 74. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.072.
4. **Plotnikov A.V., Dem'yanov B.F., Makarov S.V., Bogdanov D.G.** Impurity subsystem of the detonation nanodiamonds. *Fundamental. Probl. Sovremen. Materialoved.* 2013. V. 10. N 4. P. 487–492 (in Russian).
5. **Chi-Chin Wu, Gottfried J.L., Pesce-Rodriguez R.A.** On the structure and impurities of a nominally homologous set of detonation nanodiamonds. *Diamond Relat. Mat.* 2017. V. 76. P. 157–170. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.05.007.
6. **Parkaeva S.A., Belyakova L.D., Larionov O.G.** Adsorption properties of modified powders of detonated diamond obtained by gas chromatography. *Sorbts. Khromatograf. Prots.* 2010. V. 10. N 2. P. 283–292 (in Russian).
7. **Mitev D.P., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.N.** Screening of elemental impurities in commercial detonation nanodiamond using sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 3573–3591. DOI: 10.1007/s10853-014-8036-3.
8. **Plotnikov V.A., Bogdanov D.G., Makarov S.V., Bogdanov A.S.** Sorption and desorption properties of detonation nanodiamond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 27–32 (in Russian).
9. **Mitev D.P., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.N.** Microwave-assisted purification of detonation nanodiamonds. *Diamond Relat. Mat.* 2014. V. 48. P. 37–46. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.06.007.
10. **Vityaz P.A., Zhornik V.I.** Ultradispersed Detonation Diamonds: Synthesis and Application. Минск: Беларус. Navuka. 2013. 382 P. (in Russian).
11. **Mona J., Tu J.-S., Kang T.-Y., Cheng-Yen Tsai, Perevedentseva E., Cheng C.-L.** Surface modification of

13. **Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V.** Effects of aluminum on the interaction of detonation diamond nanocrystals during high-temperature annealing. *Techn. Phys. Lett.* 2009. V. 35. P. 473–475.
14. **Woo D.J., Heer F.C., Brewer L.N., Hooper J.P., Osswald S.** Synthesis of nanodiamond-reinforced aluminum metal matrix composites using cold-spray deposition. *Carbon.* 2015. V. 86. P. 15–25.
15. **Kaftelen H., Öveçoğlu M.L.** Microstructural characterization and wear properties of ultra-dispersed nanodiamond (UDD) reinforced Al matrix composites fabricated by ball-milling and sintering. *J. Comp. Mat.* 2012. V. 46. P. 1521-1534.
16. **Khina B.B., Formanek B.** Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni-Al System: A phase-formation-mechanism map. *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 2007. V. 16. P. 51-61.
17. **Lapshin O.V., Ovcharenko V.E., Boyangin E.N.** Thermokinetic and thermal-physics parameters of high-temperature synthesis of intermetallide Ni₃Al by thermal shock of a powder mixture of pure elements. *Combust. Explos. Shock Wav.* 2002. V. 38. P. 430-434.
18. **Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V.** Effects of the Synthesis of intermetallic compounds on the growth and consolidation of detonation diamond nanocrystals. *Techn. Phys. Lett.* 2009. V. 35. P. 933–936.
19. **Никольская И.В., Путятин А.А., Калашников Я.А.** Синтез алмазов в присутствии интерметаллических соединений. *Алмазы и сверхтверд. мат-лы.* 1983. № 10. С. 2-4.
20. **Davidenko V.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M.** Fullerenes as a co-catalyst for high pressure–high temperature synthesis of diamonds. *Diamond Relat. Mat.* 2004. V. 13. P. 2203-2206.
21. **Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М.** Получение алмазов из взрывчатых веществ. *ДАН СССР.* 1988. Т. 302. № 3. С. 611-613.
- nanodiamond: Photoluminescence and Raman Studies. *Diamond Relat. Mat.* 2012. V. 24. P. 134–138. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.12.027.
12. **Senyut V.T., Mosunov E.I.** Physical-mechanical properties of nanocrystalline materials based on ultrafine-dispersed diamonds. *Phys. Solid State.* 2004. V. 46. P. 767–769. DOI: 10.1134/1.1711471.
13. **Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V.** Effects of aluminum on the interaction of detonation diamond nanocrystals during high-temperature annealing. *Techn. Phys. Lett.* 2009. V. 35. P. 473–475. DOI: 10.1134/S1063785009050265.
14. **Woo D.J., Heer F.C., Brewer L.N., Hooper J.P., Osswald S.** Synthesis of nanodiamond-reinforced aluminum metal matrix composites using cold-spray deposition. *Carbon.* 2015. V. 86. P. 15–25. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.01.010.
15. **Kaftelen H., Öveçoğlu M.L.** Microstructural characterization and wear properties of ultra-dispersed nanodiamond (UDD) reinforced Al matrix composites fabricated by ball-milling and sintering. *J. Comp. Mat.* 2012. V. 46. P. 1521-1534. DOI: 10.1177/0021998311421636.
16. **Khina B.B., Formanek B.** Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni-Al System: A phase-formation-mechanism map. *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 2007. V. 16. P. 51-61. DOI: 10.3103/S106138620702001X.
17. **Lapshin O.V., Ovcharenko V.E., Boyangin E.N.** Thermokinetic and thermal-physics parameters of high-temperature synthesis of intermetallide Ni₃Al by thermal shock of a powder mixture of pure elements. *Combust. Explos. Shock Wav.* 2002. V. 38. P. 430-434. DOI: 10.1023/A:1016259131911.
18. **Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V.** Effects of the synthesis of intermetallic compounds on the growth and consolidation of detonation diamond nanocrystals. *Techn. Phys. Lett.* 2009. V. 35. P. 933–936. DOI: 10.1134/S1063785009100174.
19. **Nikol'skaya I.V., Putyatyn A.A., Kalashnikov Ya.A.** Synthesis of diamonds in the presence of intermetallic compounds. *Almazy Sverkhтверд. Mater.* 1983. N 10. P. 2-4 (in Russian).
20. **Davidenko V.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M.** Fullerenes as a co-catalyst for high pressure–high temperature synthesis of diamonds. *Diamond Relat. Mat.* 2004. V. 13. P. 2203-2206. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.08.001.
21. **Lyamkin A.I., Petrov E.A., Ershov A.P., Sakovich G.V., Staver A.M., Titov V.M.** Obtaining diamonds from explosives. *DAN SSSR.* 1988. V. 302. N 3. P. 611-613 (in Russian).

Поступила в редакцию 11.03.2019
Принята к опубликованию 30.10.2019

Received 11.03.2019
Accepted 30.10.2019